

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-204088

(43)Date of publication of application : 18.07.2003

(51)Int.Cl.

H01L 41/09  
 C23C 14/08  
 C23C 14/34  
 H01L 27/105  
 H01L 41/18  
 H01L 41/22  
 H01L 41/24  
 H04R 1/00  
 H04R 17/00  
 H04R 31/00

(21)Application number : 2002-280996

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.09.2002

(72)Inventor : OMOTE ATSUSHI  
 KUWATA JUN  
 NOMURA KOJI  
 KOMAKI KAZUKI  
 INOUE TAKASHI

(30)Priority

Priority number : 2001296831  
 2001296833

Priority date : 27.09.2001  
 27.09.2001

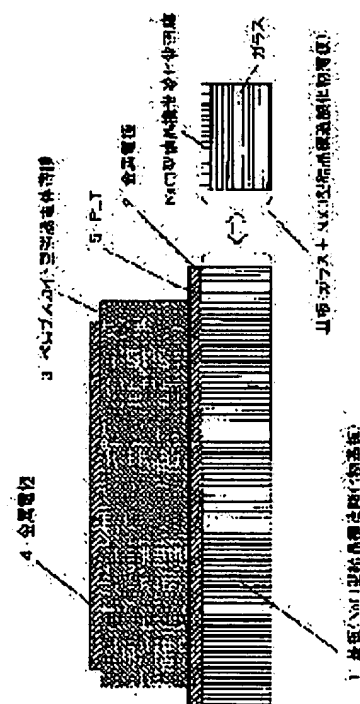
Priority country : JP  
 JP

(54) FERROELECTRIC THIN FILM STRUCTURE, APPLIED DEVICE USING THE SAME, AND METHOD OF MANUFACTURING FERROELECTRIC THIN FILM STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a structure formed of a ferroelectric thin film which is oriented in the (001) direction, more easily formed than a film of PbTiO<sub>3</sub> or PZT, free from a lack of Pb, and high in piezoelectric characteristics.

SOLUTION: A ferroelectric thin film structure is equipped with a metal electrode 2 as a lower electrode, a ferroelectric thin film 3 of a perovskite oxide which is formed on the metal electrode 2, oriented in the (001) direction, represented by the chemical formula  $\text{Pb}(\text{AlxA}_2(1-x))_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (wherein A1 is one or more elements selected from Mg, Ni, and Zn, A2 is one or more elements selected from Nb and Ta, and  $x=1/3$ ), and a metal electrode 4 as an upper electrode formed on the ferroelectric thin film 3. Thus, the ferroelectric thin film structure having high permittivity and superior piezoelectric properties can be obtained.



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] It is formed on the first electrode formed using the metal, and said first electrode. It is orientation and a chemical formula can express with  $Pb(A_1x A_2(1-x))_{1-y} Ti y O_3$ . (001) The ferroelectric thin film of the perovskite mold oxide which at least one or more  $A_1$  is chosen from Elements Mg, nickel, and Zn, and at least one or more  $A_2$  is chosen from Nb and Ta, and is the presentation of  $x=1/3$  further, The ferroelectric film construct which has the second electrode formed with the metal on said ferroelectric thin film.

[Claim 2] It is formed on the first electrode formed using the metal, and said first electrode. It is orientation and a chemical formula can express with  $Pb(A_1x A_2(1-x))_{1-y} Ti y O_3$ . (001) The ferroelectric thin film of the perovskite mold oxide which at least one or more  $A_1$  in Elements Sc and Fe is chosen, and at least one or more  $A_2$  is chosen from Nb and Ta, and is the presentation of  $x=1/2$  further, The ferroelectric thin film construct which has the second electrode formed with the metal on said ferroelectric thin film.

[Claim 3] The parallel plate capacitor which has a substrate, the third electrode formed on said substrate, and said a part of third electrode [ at least ] and the ferroelectric thin film construct according to claim 1 or 2 formed in parallel through air.

[Claim 4] The piezo-electric sounding body which has a substrate, the oxide thin film of the NaCl mold crystal structure of the plane orientation (100) formed on said substrate, and the ferroelectric thin film construct according to claim 1 or 2 formed on said oxide thin film.

[Claim 5] The piezo-electric radiator which has a ferroelectric thin film construct according to claim 1 or 2.

[Claim 6] The electric machine sensing element which has a ferroelectric thin film construct according to claim 1 or 2.

[Claim 7] The ultrasound probe which has a ferroelectric thin film construct according to claim 1 or 2.

[Claim 8] The acceleration sensor which has a ferroelectric thin film construct according to claim 1 or 2.

[Claim 9] The first film formation process which forms the oxide thin film of the NaCl mold crystal structure of plane orientation (100) on a substrate, Furthermore, on it, it is orientation (001) and a chemical formula can express with  $Pb(A_1x A_2(1-x))_{1-y} Ti y O_3$ . The manufacture approach of the ferroelectric film construct which has the second film formation process which at least one or more  $A_1$  is chosen from Elements Mg, nickel, and Zn, and at least one or more  $A_2$  is chosen from Nb and Ta, and forms the ferroelectric thin film of the perovskite mold oxide which is the presentation of  $x=1/3$  further.

[Claim 10] The first film formation process which forms the oxide thin film of the NaCl mold crystal structure of plane orientation (100) on a substrate, Furthermore, on it, it is orientation (001) and a chemical formula can express with  $Pb(A_1x A_2(1-x))_{1-y} Ti y O_3$ . The manufacture approach of the ferroelectric thin film construct which has the second film formation process which at least one or more  $A_1$  in Elements Sc and Fe is chosen, and at least one or more  $A_2$  is chosen from Nb and Ta, and forms the ferroelectric thin film of the perovskite mold oxide which is the presentation of  $x=1/2$  further.

[Claim 11] The manufacture approach of the ferroelectric thin film construct according to claim 9 or 10 characterized by the oxide thin film of the NaCl mold crystal structure being either NiO, CoO or MgO.

[Claim 12] For the second film formation process, claims 9-11 characterized by forming a ferroelectric thin film by sputtering are the manufacture approaches of the ferroelectric thin film construct a publication either.

[Claim 13] Claims 9-12 characterized by having the first electrode formation process which forms a lower electrode on a NaCl mold crystal structure oxide thin film between the first film formation process and the second film formation process, and the second electrode formation process which forms an up electrode on a ferroelectric thin film after the second film formation process are the manufacture approaches of the ferroelectric thin film construct a publication either.

[Claim 14] The manufacture approach of the ferroelectric thin film construct according to claim 13 characterized by

having the PLT film formation process which forms  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}/4\text{O}_3$  thin film on a lower electrode between the first electrode formation process and the second film formation process.

[Claim 15] The manufacture approach of the ferroelectric thin film construct according to claim 13 characterized by having the removal process which removes a substrate and a NaCl mold crystal structure oxide thin film after the second electrode formation process.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the piezo-electric thin film construct used for the source of pronunciation or piezoelectric transducers, such as a portable telephone, a computer, electronic equipment, and home electronics, an electrostrictive actuator, etc., its manufacture approach, and its application component.

[0002]

[Description of the Prior Art] A ferroelectric ingredient is applicable to various electronic parts, such as a pyroelectric infrared detector, a piezoelectric device, and a memory device using the electro-optical effect. As a typical ferroelectric compound,  $\text{PbTiO}_3$  and especially  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT) are famous.

[0003] By the way, when the spontaneous polarization  $P_s$  of a ferroelectric ingredient is equal to the one direction in the application which takes out change of the spontaneous polarization  $P$  of a ferroelectric as an output, for example, a pyroelectric infrared component, and a piezoelectric device, it is obvious that it is possible to obtain the biggest output.

[0004] In recent years, the miniaturization of the above-mentioned ferroelectric ingredient application components is required with the miniaturization of electronic parts, these ingredients are being used with the gestalt of a thin film, and researches and developments of thin-film-izing are also done briskly. When applying these ferroelectrics to electronic parts with the gestalt of a thin film, the whole ferroelectric thin film configuration is devised so that spontaneous polarization  $P_s$  may be equal to an one direction. It devises into a substrate ingredient and is used as the whole thin film configuration so that a crystalline array may be carried out so that the crystallographic axis of a ferroelectric thin film may specifically be equal to an one direction (it is perpendicularly for example, to a substrate side), and the direction of  $P_s$  may gather.

[0005] The approach of forming on a substrate the substrate which cut down the single crystal of the ingredient which has the NaCl crystal structure conventionally for the field (100), and the oxide thin film which carried out plane orientation (100) with the ingredient which similarly has the NaCl crystal structure as a substrate ingredient currently used for these is used. A ferroelectric ingredient is formed by (001) on these substrate ingredients with a spatter (for example, the patent reference 1 and 2, 3 reference.) or a CVD method (for example, patent reference 4 reference.), and it is considering as the construct.

[0006] However, the piezo-electric property of  $\text{PbTiO}_3$  of the above-mentioned ferroelectric ingredient is inadequate, and on the other hand, PZT is difficult to form a good thin film, although the piezo-electric property of the ingredient itself is high. In case this cause forms the ferroelectric thin film of PZT by the spatter, it is for carrying out Pb deficit in the thin film which is for Pb to evaporate above 500 degrees C, and was formed into the target. For this reason, it is PbO in the phase of a target so that Pb deficit may be compensated. Although the approach of making it superfluous was shown, since this amount of deficits was influenced by the production conditions of a thin film, it was very difficult from the former to obtain the PZT thin film of a desired presentation (for example, the patent reference 1-3, 5 reference.).

[0007] On the other hand, researches and developments are briskly done about the perovskite system piezo-electricity single crystal in recent years. As an example of representation of a piezo-electric single crystal, although Xtal and  $\text{LiNbO}_3$  were mentioned, the single crystal of the perovskite system which makes PZT representation was difficult to raise, and there were very few examples of a report. However, the group centering on Mr. Toshiba Corp. Yohachi Yamashita succeeds in training of many perovskite piezo-electricity single crystals, and is beginning (for example, nonpatent literature 1 reference.) to report a high piezo-electricity property and the training approach in the past several years.

[0008]

[Patent reference 1] JP,58-186105,A [the patent reference 2] JP,59-121119,A [the patent reference 3] JP,59-143384,A [the patent reference 4] JP,6-333772,A [the patent reference 5] JP,8-139292,A [nonpatent literature 1] "A supersonic wave TECHNO", Japanese Industrial Publication, the September, 1999 issue, p.2-15 [0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, conventionally the piezo-electric property of  $\text{PbTiO}_3$  of a ferroelectric ingredient was inadequate, and PZT was difficult to form a good thin film, although the piezo-electric property of the ingredient itself was high.

[0010] In order to solve this technical problem, good thin film production replaces this invention with difficult  $\text{PbTiO}_3$  and PZT conventionally. By using the ingredient with which the single crystal growth considered that crystallization tended to progress comparatively easily is reported as a thin film construct ingredient (001) the thin film which can form with the thin film of orientation more easily than  $\text{PbTiO}_3$  and PZT, and does not have the deficit of Pb -- and it aims at obtaining the application component using the construct using the ferroelectric thin film in which a piezo-electric high property is shown, and it.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to solve this technical problem, a chemical formula can express this invention with  $\text{Pb}(\text{A}_1\text{x}\text{A}_2(1-\text{x}))_{1-\text{y}}\text{TiyO}_3$ . At least one or more  $\text{A}_1$  is chosen from Elements Mg, nickel, and Zn, and at least one or more  $\text{A}_2$  is chosen from Nb and Ta. Furthermore, it is characterized by arranging the ferroelectric thin film of the perovskite mold oxide which is the presentation of  $\text{x}=1/3$ , and it becomes possible to offer the ferroelectric film construct which has a high dielectric constant and a high piezoelectric constant by forming these thin film construct using a spatter.

[0012] Or a chemical formula can express this invention with  $\text{Pb}(\text{A}_1\text{x}\text{A}_2(1-\text{x}))_{1-\text{y}}\text{TiyO}_3$ . At least one or more  $\text{A}_1$  in Elements Sc and Fe is chosen.  $\text{A}_2$  Nb, By at least one or more being chosen from Ta, and it being characterized by arranging the ferroelectric thin film of the perovskite mold oxide which is the presentation of  $\text{x}=1/2$  further, and forming these thin film construct by the spatter similarly It becomes possible to offer the ferroelectric film construct which has a high dielectric constant and a high piezoelectric constant.

[0013] And [0014] which it has the engine performance which is not in the former since the mechanical output signal of the amount of displacement increasing can be made to increase by producing various kinds of components and devices using these ferroelectric thin film constructs, and small components and device become realizable

[Embodiment of the Invention] The first electrode which formed invention of this invention according to claim 1 using the metal, It is formed on said first electrode, and it is orientation (001) and a chemical formula can express with  $\text{Pb}(\text{A}_1\text{x}\text{A}_2(1-\text{x}))_{1-\text{y}}\text{TiyO}_3$ . The ferroelectric thin film of the perovskite mold oxide which at least one or more  $\text{A}_1$  is chosen from Elements Mg, nickel, and Zn, and at least one or more  $\text{A}_2$  is chosen from Nb and Ta, and is the presentation of  $\text{x}=1/3$  further, It is the ferroelectric film construct which has the second electrode formed with the metal on said ferroelectric thin film.

[0015] The first electrode which formed invention of this invention according to claim 2 using the metal, It is formed on said first electrode, and it is orientation (001) and a chemical formula can express with  $\text{Pb}(\text{A}_1\text{x}\text{A}_2(1-\text{x}))_{1-\text{y}}\text{TiyO}_3$ . The ferroelectric thin film of the perovskite mold oxide which at least one or more  $\text{A}_1$  in Elements Sc and Fe is chosen, and at least one or more  $\text{A}_2$  is chosen from Nb and Ta, and is the presentation of  $\text{x}=1/2$  further, It is the ferroelectric thin film construct which has the second electrode formed with the metal on said ferroelectric thin film.

[0016] Invention according to claim 3 is an parallel plate capacitor which has a substrate, the third electrode formed on said substrate, and said a part of third electrode [ at least ] and the ferroelectric thin film construct according to claim 1 or 2 formed in parallel through air.

[0017] Invention according to claim 4 is the piezo-electric sounding body which has a substrate, the oxide thin film of the NaCl mold crystal structure of the plane orientation (100) formed on said substrate, and the ferroelectric thin film construct according to claim 1 or 2 formed on said oxide thin film.

[0018] Invention according to claim 5 is a piezo-electric radiator which has a ferroelectric thin film construct according to claim 1 or 2.

[0019] Invention according to claim 6 is an electric machine sensing element which has a ferroelectric thin film construct according to claim 1 or 2.

[0020] Invention according to claim 7 is an ultrasound probe which has a ferroelectric thin film construct according to claim 1 or 2.

[0021] Invention according to claim 8 is an acceleration sensor which has a ferroelectric thin film construct according to claim 1 or 2.

[0022] The first film formation process with which invention of this invention according to claim 9 forms the oxide thin film of the NaCl mold crystal structure of plane orientation (100) on a substrate, Furthermore, on it, it is orientation

(001) and a chemical formula can express with  $Pb(A1xA2(1-x))1-yTi_yO_3$ . At least one or more A1 is chosen from Elements Mg, nickel, and Zn, and at least one or more A2 is chosen from Nb and Ta. It is the manufacture approach of the ferroelectric film construct which has the second film formation process which forms the ferroelectric thin film of the perovskite mold oxide which is furthermore the presentation of  $x=1/3$ .

[0023] The first film formation process with which invention of this invention according to claim 10 forms the oxide thin film of the NaCl mold crystal structure of plane orientation (100) on a substrate, Furthermore, on it, it is orientation (001) and a chemical formula can express with  $Pb(A1xA2(1-x))1-yTi_yO_3$ . The second film formation process which at least one or more A1 in Elements Sc and Fe is chosen, and at least one or more A2 is chosen from Nb and Ta, and forms the ferroelectric thin film of the perovskite mold oxide which is the presentation of  $x=1/2$  further, It is the manufacture approach of a ferroelectric thin film construct of \*\*\*\*(ing).

[0024] Invention according to claim 11 is the manufacture approach of the ferroelectric thin film construct according to claim 9 or 10 characterized by the oxide thin film of the NaCl mold crystal structure being either NiO, CoO or MgO.

[0025] Invention according to claim 12 is the manufacture approach of the ferroelectric thin film construct any of claims 9-11 characterized by the second film formation process forming a ferroelectric thin film by sputtering, or a publication.

[0026] Invention according to claim 13 is the manufacture approach of the ferroelectric thin film construct any of claims 9-12 characterized by having the first electrode formation process which forms a lower electrode on a NaCl mold crystal structure oxide thin film between the first film formation process and the second film formation process, and the second electrode formation process which forms an up electrode on a ferroelectric thin film after the second film formation process, or a publication.

[0027] Invention according to claim 14 is the manufacture approach of the ferroelectric thin film construct according to claim 13 characterized by having the PLT film formation process which forms  $Pb1-xLaxTi1-x / 4O_3$  thin film on a lower electrode between the first electrode formation process and the second film formation process.

[0028] Invention according to claim 15 is the manufacture approach of the ferroelectric thin film construct according to claim 13 characterized by having the removal process which removes a substrate and a NaCl mold crystal structure oxide thin film after the second electrode formation process.

[0029] Hereafter, it explains, referring to a drawing about the example of this invention.

[0030]

[Example] (Example 1) Drawing 1 is the perspective view showing the configuration of the ferroelectric thin film construct which forms the piezoelectric device of this example. Using MgO which carried out plane orientation with the NaCl mold crystal structure (100) as a substrate 1, Pt electrode layer is formed on a substrate 1 as a metal electrode 2 which is a lower electrode, and the perovskite mold ferroelectric thin film 3 of orientation (001) is arranged by the spatter on it. It considered as the configuration which furthermore formed Pt electrode layer on it as a metal electrode 4 which is an up electrode.

[0031] Moreover, in this example, it considered as the structure which formed  $Pb1-xLaxTi1-x / 4O_3$ , and  $x=0.10$  thin film (henceforth, PLT) 5 by the spatter on the lower Pt electrode 2 so that it might be easier to carry out orientation of the perovskite mold ferroelectric thin film 3 (001).

[0032] thickness -- respectively -- 0.5mm and the Pt lower electrode 2 were [ 4 micrometers and the Pt up electrode 4 ] to 0.2 micrometers, and 20nm and the perovskite mold ferroelectric thin film 3 could be [ the MgO substrate 1 / PLT5 ] 0.2 micrometers.

[0033] Dielectric constant  $\epsilon_{31}$  of a ferroelectric thin film and the piezoelectric constant  $d_{31}$  which were obtained measured by a phosphoric acid removing the MgO substrate 1, after starting the component in the shape of a strip of paper.

[0034] In addition, the thing in which the NaCl mold crystal structure oxide thin film was formed on glass is sufficient as a substrate 1 like the drawing 1 right-hand side publication.

[0035] In this example,  $Pb(Mg1/3Nb2/3)1-yTi_yO_3$  (henceforth, PMNT) which is a perovskite mold ferroelectric was used. It is already reported that the above-mentioned ferroelectric has a phase boundary in the  $y=0.35$  neighborhood with a sintering ceramic.  $PbO$ ,  $MgO$ , and  $Nb_2O_5$  and  $TiO_2$  --  $y=0.33$  and 0. -- weighing capacity was carried out so that it might be set to 36 and 0.40, dried with the ball mill after 48h wet blending and one whole day and night, it ground by performing temporary 800-degree-C baking of 4 h, fine particles were produced, and three kinds of targets with which tablet molding is carried out by pressurization, and presentations differ were produced.

[0036] The spatter of a perovskite mold ferroelectric thin film formed membranes on condition that the substrate temperature of 600 degrees C, 0.15Pa of gas pressure, and  $Ar/O_2=40/1$ .

[0037] When the X diffraction pattern of these film was measured, it turned out that it has perovskite type structure and

orientation (100) of the request is carried out.

[0038] Moreover, when the component analysis by EPMA (Electron Probe Micro-Analysis) of the film of  $y = 0.33$  was carried out, it turned out that the obtained film is obtained almost equally to the presentation of a target, and a ferroelectric thin film without lack of PbO is obtained easily.

[0039] Then, d31 were estimated as  $\epsilon_{\text{r}}$  of these three kinds of film. An evaluation result is collectively indicated to (Table 1) later.

[0040] (Example of a comparison)  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  was similarly formed by the sputter as a perovskite mold ferroelectric thin film (example 1). this time -- a target -- the powder of PbO,  $\text{ZrO}_2$ , and  $\text{TiO}_2$  --  $x = 1.0$  and  $0$ . -- weighing capacity was carried out, and it mixed enough with the ball mill, and dried so that it might be set to  $55$  and  $0.45$ , and after  $800^\circ\text{C}$  h's having carried out temporary baking, grinding and mixing PbO to  $20\text{mol}\%$  in order to prevent lack of Pb of a thin film, the target was produced by pressurization molding.  $\epsilon_{\text{r}}$  and d31 were measured after checking orientation and a thin film presentation after membrane formation (100). An evaluation result is collectively indicated to (Table 1) later.

[0041] (Example 2) In this example, it used on the glass substrate as a substrate component substrate which has arranged NiO by the sputter. Membranes were formed using the target of  $y = 0.33$  of (an example 1), using PMNT as a ferroelectric. Other membrane formation conditions are the same as (an example 1). Moreover, by removing NiO with a phosphoric acid like  $\text{MgO}$ , the piezoelectric device was stripped from the glass substrate.

[0042] d31 were estimated as  $\epsilon_{\text{r}}$  of this ferroelectric thin film. An evaluation result is collectively indicated to (Table 1) later.

[0043] (Example 3) In this example,  $\text{Pb}(\text{nickel}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (henceforth, PNNT) which is a perovskite mold ferroelectric was formed like (the example 1), using  $\text{MgO}$  as a substrate. It turns out that the above-mentioned ferroelectric has a phase boundary in the  $y = 0.38$  neighborhood. Weighing capacity of PbO, NiO,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , and  $\text{TiO}_2$  was carried out so that it might be set to  $y = 0.38$ , it dried with the ball mill after  $48\text{h}$  wet blending and one whole day and night, fine particles were produced by temporary  $800^\circ\text{C}$  baking of  $4\text{h}$ , tablet molding was carried out by pressurization, and it was used as a target.

[0044] d31 were estimated as  $\epsilon_{\text{r}}$  of the ferroelectric thin film which formed membranes. An evaluation result is collectively indicated to (Table 1) later.

[0045] (Example 4) In this example,  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (henceforth, PZNT) which is a perovskite mold ferroelectric was formed like (the example 1), using  $\text{MgO}$  as a substrate. Weighing capacity of PbO, ZnO,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , and  $\text{TiO}_2$  was carried out so that it might be set to  $y = 0.10$ , it dried with the ball mill after  $48\text{h}$  wet blending and one whole day and night, fine particles were produced by temporary  $800^\circ\text{C}$  baking of  $4\text{h}$ , tablet molding was carried out by pressurization, and it was used as a target.

[0046] d31 were estimated as  $\epsilon_{\text{r}}$  of the ferroelectric thin film which formed membranes. An evaluation result is collectively indicated to (Table 1) later.

[0047] (Example 5) In this example,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (henceforth, PMTT) which is a perovskite mold ferroelectric was formed like (the example 1), using  $\text{MgO}$  as a substrate. Weighing capacity of PbO,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , and  $\text{TiO}_2$  was carried out so that it might be set to  $y = 0.45$ , it dried with the ball mill after  $48\text{h}$  wet blending and one whole day and night, fine particles were produced by temporary  $800^\circ\text{C}$  baking of  $4\text{h}$ , tablet molding was carried out by pressurization, and it was used as a target.

[0048] d31 were estimated as  $\epsilon_{\text{r}}$  of the ferroelectric thin film which formed membranes. An evaluation result is collectively indicated to (Table 1) later.

[0049] (Example 6) In this example,  $\text{Pb}(\text{nickel}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (henceforth, PNTT) which is a perovskite mold ferroelectric was formed like (the example 1), using  $\text{MgO}$  as a substrate. Weighing capacity of  $\text{TiO}_2$  / PbO, NiO,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , and SUB was carried out so that it might be set to  $y = 0.50$ , it dried with the ball mill after  $48\text{h}$  wet blending and one whole day and night, fine particles were produced by temporary  $800^\circ\text{C}$  baking of  $4\text{h}$ , tablet molding was carried out by pressurization, and it was used as a target.

[0050] d31 were estimated as  $\epsilon_{\text{r}}$  of the ferroelectric thin film which formed membranes.

[0051] (Example 1) The piezo-electric characterization result of - (example 6) and a (the example of a comparison) is shown in the following (table 1).

[0052]

[Table 1]



試料 No	ターゲット組成	薄膜組成	d 31 (pC/N)	$\epsilon r$
実 1	PMNT Y=0.33	PMNT Y=0.33	120	1200
	PMNT Y=0.36	PMNT Y=0.36	150	1500
	PMNT Y=0.40	PMNT Y=0.40	135	1400
比 1	$0.8\text{PbTiO}_3 + 0.2\text{PbO}$	$\text{PbTiO}_3$	40	250
	$0.8\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3 + 0.2\text{PbO}$	$\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$	90	500
	$0.8\text{PbZr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3 + 0.2\text{PbO}$	$\text{PbZr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$	70	400
実 2	PMNT Y=0.33	PMNT Y=0.33	125	1200
実 3	PNNT Y=0.38	PNNT Y=0.38	130	1350
実 4	PZNT Y=0.10	PZNT Y=0.35	150	1200
実 5	PMTT Y=0.45	PMTT Y=0.35	130	1300
実 6	PNTT Y=0.50	PNTT Y=0.35	110	1100

[0053] As (Table 1) shows, as compared with  $\text{PbTiO}_3$  and PZT which were conventionally used as a ferroelectric thin film, it turns out that a piezo-electric, sufficiently high property is acquired. Moreover, it is  $\text{PbO}$  as a presentation of a target. Since there is no deficit of Pb and there is also no presentation gap of Zr like PZT in spite of not adding superfluously, it becomes possible to offer the ferroelectric film construct which has a high dielectric constant and a high piezoelectric constant easily.

[0054] (Example 7) The ferroelectric thin film construct which forms the piezoelectric device by this example is explained using drawing 1. In this example, using  $\text{MgO}$  which carried out plane orientation with the NaCl mold crystal structure (100) as a substrate 1, Pt electrode layer is formed on a substrate 1 as a metal electrode 2 which is a lower electrode, and the perovskite mold ferroelectric thin film 3 of orientation (001) is arranged by the spatter on it. It considered as the configuration which furthermore formed Pt electrode layer on it as a metal electrode 4 which is an up electrode.

[0055] Moreover, in this example, it considered as the structure which formed  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}/4\text{O}_3$ , and  $x=0.10$  thin film (henceforth, PLT) 5 by the spatter on the lower Pt electrode 2 so that it might be easier to carry out orientation of the perovskite mold ferroelectric thin film 3 (001).

[0056] thickness -- respectively -- 0.5mm and the Pt lower electrode 2 were [ 4 micrometers and the Pt up electrode 4 ] to 0.2 micrometers, and 20nm and the perovskite mold ferroelectric thin film 3 could be [ the  $\text{MgO}$  substrate 1 / PLT5 ] 0.2 micrometers.

[0057] Dielectric constant  $\epsilon_{\text{r}}$  of a ferroelectric thin film and the piezoelectric constant d31 which were obtained measured by a phosphoric acid removing the  $\text{MgO}$  substrate 1, after starting the component in the shape of a strip of paper.

[0058] In addition, the thing in which the NaCl mold crystal structure oxide thin film was formed on glass is sufficient as a substrate 1 like the drawing 1 right-hand side publication.

[0059] In this example,  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (henceforth, PSNT) which is a perovskite mold ferroelectric was used. It has already turned out that the above-mentioned ferroelectric has a phase boundary in the  $y=0.43$  neighborhood with a sintering ceramic. Weighing capacity of  $\text{PbO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , and  $\text{TiO}_2$  was carried out so that it might be set to  $y=0.40$ , and 0.425 and 0.45, dried with the ball mill after 48h wet blending and one whole day and night, it ground by performing temporary 900-degree-C baking of 4 h, and fine particles were produced, tablet molding was carried out by pressurization and three kinds of targets were produced.

[0060] The spatter of a perovskite mold ferroelectric thin film formed membranes on condition that the substrate temperature of 600 degrees C, 0.15Pa of gas pressure, and  $\text{Ar}/\text{O}_2=40/1$ .

[0061] When the X diffraction pattern of these film was measured, it turned out that it has perovskite type structure and orientation (100) of the request is carried out.

[0062] Moreover, when the component analysis by EPMA of the film of  $y=0.40$  was carried out, it turned out that the obtained film is obtained almost equally to the presentation of a target, and a ferroelectric thin film without lack of  $\text{PbO}$  is obtained easily.

[0063] Then, d31 were estimated as epsilon<sub>nr</sub> of these three kinds of film. An evaluation result is collectively indicated to (Table 2) later.

[0064] (Example 8) In this example, Pb(Sc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (henceforth, PSTT) which is a perovskite mold ferroelectric was formed like (the example 7), using MgO as a substrate. Weighing capacity of PbO, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and TiO<sub>2</sub> was carried out so that it might be set to y= 0.35, it dried with the ball mill after 48h wet blending and one whole day and night, fine particles were produced by temporary 900-degree-C baking of 4 h, tablet molding was carried out by pressurization, and it was used as a target.

[0065] d31 were estimated as epsilon<sub>nr</sub> of the ferroelectric thin film which formed membranes. An evaluation result is collectively indicated to (Table 2) later.

[0066] (Example 9) In this example, Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (henceforth, PFNT) which is a perovskite mold ferroelectric was formed like (the example 7), using MgO as a substrate. Weighing capacity of PbO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and TiO<sub>2</sub> was carried out so that it might be set to y= 0.20, it dried with the ball mill after 48h wet blending and one whole day and night, fine particles were produced by temporary 900-degree-C baking of 4 h, tablet molding was carried out by pressurization, and it was used as a target.

[0067] d31 were estimated as epsilon<sub>nr</sub> of the ferroelectric thin film which formed membranes. An evaluation result is collectively indicated to (Table 2) later.

[0068] (Example 10) In this example, Pb(Fe<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (henceforth, PFTT) which is a perovskite mold ferroelectric was formed like (the example 7), using MgO as a substrate. Weighing capacity of PbO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and TiO<sub>2</sub> was carried out so that it might be set to y= 0.40, it dried with the ball mill after 48h wet blending and one whole day and night, fine particles were produced by temporary 900-degree-C baking of 4 h, tablet molding was carried out by pressurization, and it was used as a target.

[0069] d31 were estimated as epsilon<sub>nr</sub> of the ferroelectric thin film which formed membranes.

[0070] (Example 7) The piezo-electric characterization result of - (example 10) and a (the example of a comparison) is shown in the following (table 2).

[0071]

[Table 2]

試料 No	ターゲット組成	薄膜組成	d 31 (pC/N)	ε r
実 7	PSNT Y=0.40	PSNT Y=0.40	100	900
	PSNT Y=0.425	PSNT Y=0.425	130	1080
	PSNT Y=0.45	PSNT Y=0.45	120	1200
比 1	0.8PbTiO <sub>3</sub> + 0.2PbO	PbTiO <sub>3</sub>	40	250
	0.8PbZr <sub>0.45</sub> Ti <sub>0.55</sub> O <sub>3</sub> + 0.2PbO	PbZr <sub>0.45</sub> Ti <sub>0.55</sub> O <sub>3</sub>	90	500
	0.8PbZr <sub>0.55</sub> Ti <sub>0.45</sub> O <sub>3</sub> + 0.2PbO	PbZr <sub>0.55</sub> Ti <sub>0.45</sub> O <sub>3</sub>	70	400
実 8	PSTT Y=0.35	PSTT Y=0.35	100	800
実 9	PFNT Y=0.20	PFNT Y=0.20	110	900
実 10	PFTT Y=0.40	PFTT Y=0.40	110	1050

[0072] As (Table 2) shows, as compared with PbTiO<sub>3</sub> and PZT which were conventionally used as a ferroelectric thin film, it turns out that a piezo-electric, sufficiently high property is acquired. Moreover, it is PbO as a presentation of a target. Since there is no deficit of Pb and there is also no presentation gap of Zr like PZT in spite of not adding superfluously, it becomes possible to offer the ferroelectric film construct which has a high dielectric constant and a high piezoelectric constant easily.

[0073] (Example 11) The piezo-electric mold radiator of a cantilever structured type as continuously shown in drawing 2 was produced as follows.

[0074] The single crystal (001) substrate MgO (50 micrometers in thickness) was first pasted up on Si substrate, and Pt thin film (200nm in thickness) was formed by the sputtering method on it as a metal electrode 2 which is a lower electrode. The PMNT thin film of y= 0.33 which is the perovskite mold ferroelectric thin film 3 produced in (the

example 1) was formed 10 micrometers in thickness by the sputtering method on the electrode.

[0075] Furthermore, Pt thin film (200nm in thickness) was formed as a metal electrode 4 which is an up electrode.

[0076] Then, the MgO film was removed by etching, the supporter 6 was attached, and the desired cantilever structured type piezo-electricity radiator was produced.

[0077] As a result of evaluating the property of the displacement-electrical potential difference of a point using the produced cantilever structured type piezo-electricity radiator, the high output in which the high piezo-electricity property shown in (Table 1) was reflected and which is not in the former was able to be obtained.

[0078] Moreover, even if it used the PSNT thin film of  $y=0.425$  produced in (the example 7) as a perovskite mold ferroelectric thin film 3, the high output was able to be obtained similarly.

[0079] (Example 12) The electric machine sensing element was produced similarly (example 11).

[0080] In order to grasp the property of an electric machine sensing element, the minute parallel plate capacitor as shown in drawing 3 was produced. A metal electrode 8 is formed on the introduction Si substrate 7, MgO and the supporter 9 of a single crystal substrate are formed, and the metal electrode 2 which turns into a lower electrode at order, the perovskite mold ferroelectric thin film 3, and the metal electrode 4 used as an up electrode are formed as an electric machine sensing element on it. And the parallel plate capacitor which uses air as a dielectric between the metal electrode 8 on the Si substrate 7 and the lower electrode 2 of the ferroelectric thin film 3 can produce on the Si substrate 7 by removing MgO of a single crystal substrate by etching.

[0081] Although there is an example which produced the capacitor using a ferroelectric thin film also in the former, like the capacitor of for example, (patent reference 4) a publication, it is the thin film capacitor which used the ferroelectric thin film itself as the dielectric, and the parallel plate capacitors produced in this example differ clearly. That is, the dielectric of the parallel plate capacitor of this example is air to the thin film capacitor of a publication (patent reference 4) being a capacitor which uses a dielectric as a ferroelectric thin film.

[0082] Thereby, although the parallel plate capacitor of this example becomes smaller in capacity than the thin film capacitor of a publication (patent reference 4), it is making a dielectric into air like this example, and becomes possible [ making mostly dielectric loss of the capacitor resulting from dielectric materials into zero ].

[0083] In the parallel plate capacitor by this example, the variation of the capacity of the capacitor formed between the metal electrode 8 on the Si substrate 7 and the lower electrode 2 of the ferroelectric thin film 3 was measured. At this time, by impressing an electrical potential difference to inter-electrode [ of the upper and lower sides of the ferroelectric thin film 3 ], the ferroelectric thin film 3 vibrates up and down, and it has the composition that the capacity of an parallel plate capacitor changes.

[0084] The ingredient of - (example 2) (example 4) was used for the produced parallel plate capacitor. Moreover, it produced in (the example of a comparison) for the comparison. The ferroelectric thin film of  $0.8\text{PbTiO}_3+0.2\text{PbO}$  was formed, and change with a capacity of 1kHz was measured. Moreover, applied voltage was measured by 0-10V to 10 micrometers of ferroelectrics. A measurement result is shown in the following (table 3).

[0085]

[Table 3]

試料 No	ターゲット組成	薄膜組成	容量 @1kHz ( fF )	
			Min	Max
比 1	$0.8\text{PbTiO}_3+0.2\text{PbO}$	$\text{PbTiO}_3$	5	5
実 2	PMNT $\gamma=0.33$	PMNT $\gamma=0.33$	8	15
実 3	PNNT $\gamma=0.38$	PNNT $\gamma=0.38$	6	13
実 4	PZNT $\gamma=0.10$	PZNT $\gamma=0.35$	5	10

[0086] As shown in (Table 3), even if the capacity of the capacitor of this invention compares maximum with the minimum value, and is changing about 2 times and it measures it against (the example of a comparison), it turns out that the produced electric machine sensing element shows high conversion efficiency.

[0087] Thus, the electric machine sensing element by this example becomes it can be clear that the variation rate of a component is larger than conventional PZT and conventional PT, and applicable to the micro machine device with which a small and big variation rate is demanded.

[0088] Moreover, since the parallel plate capacitor of a configuration of having been shown in this example makes the dielectric air, it has the description that the dielectric loss as a capacitor is small. Although the application to DRAM or a ferroelectric-random-access-memory application is difficult since the capacity itself is small, the application to the adjustable signal circuit containing the small variable capacitor which employed efficiently the description that

dielectric loss is small, or these electric machine sensing element is possible.

[0089] (Example 13) The piezo-electric sounding body was produced using the PFNT thin film construct thin film construct of  $y = 0.20$  of a publication (example 9). The perspective view of the produced piezo-electric sounding body is shown in drawing 4 .

[0090] 1-micrometerphi 11mm MgO11 in thickness was formed by plasma CVD on this substrate, using 42 alloys (phi with nickel42%-Fe alloy and a thickness of 10 micrometers 12mm) as a substrate used as a diaphragm 10. Pt thin film (phi with a thickness of 200nm 10mm) was formed by the sputtering method as a lower electrode which is moreover a metal electrode 2. The PFNT thin film which is the perovskite mold ferroelectric thin film 3 was formed by phi with a thickness of 10 micrometers 11mm by the sputtering method on this electrode. Pt thin film (phi with a thickness of 200nm 10mm) was formed as an up electrode which is furthermore a metal electrode 4.

[0091] Thus, the piezo-electric sounding body shown in drawing 4 was produced, and playback compass and sound pressure were evaluated. The frequency characteristics acquired as an evaluation result of this piezo-electric sounding body are shown in drawing 5 .

[0092] As shown in drawing 5 , it turns out that sufficient output is obtained also in the low frequency field of about 300Hz in the piezo-electric sounding body by this example. Although the conventional piezo-electric sounding body was using ceramic sheet metal, since sheet spreading and the handling of a component were difficult, about 30 micrometers in phi10mm and thickness were a limitation as a ceramic component. On the other hand, it turns out that the piezo-electric sounding body of this invention has the effectiveness of lowering the low-pass resonance frequency of the sounding body though a thin film layer is remarkable thinness compared with 10 micrometers and the former. Thereby, the piezo-electric sounding body of this invention was able to enable playback low-pass [ from 300Hz ].

[0093] Moreover, generally, if the piezoelectric constant (100-150) of a thin film construct is small as compared with the calcinated ceramic (250) and it is used for a device like the piezo-electric sounding body, sound pressure will fall. In addition, the conventional piezo-electric sounding body was using the printing electrode (2-3 micrometers as thickness) of the silver paste by screen-stencil, and the technical problem that vibration of the piezo-electric sounding body will be checked with this thick electrode occurred. However, this invention enabled it to obtain simply the piezo-electric sounding body with a thin electrode by the spatter etc., and since the electrode which does not check vibration of a piezoelectric device in this way was formed, the former and the sound pressure which is not inferiority were able to be obtained.

[0094] (Example 14) The ultrasound probe as shown in drawing 6 was produced using the thin film construct of  $y = 0.33$  of a publication (example 1). The perspective view of the piezoelectric-material section array structure of the produced ultrasound probe is shown in drawing 4 . As for a metal electrode and 3, 2 is [ a perovskite mold ferroelectric thin film and 4 ] metal electrodes.

[0095] The conventional ultrasound probe cut and processed the ceramic component, and was producing it, and the technical problem that a limitation was in cost-a technical problem and micro processing occurred. Moreover, since an ultrasound probe had the channel of a large number, such as 32 channels and 64 channels, with one component, the miniaturization was in the difficult situation.

[0096] Since the piezoelectric constant was small, although sensibility was inferior a little as compared with that into which the ultrasound probe by this example processed the conventional ceramic, far good sensibility was shown as compared with what used PT and the piezo-electric thin film construct of PZT.

[0097] moreover, the limitation by cutting which is the manufacture approach of the conventional ultrasound probe -- each -- since a thin film process is used for the array structure of the ultrasound probe according to this example to having been about component pitch 80micrometer, it can produce a component in the pitch of 10-20 micrometers. Thereby, the ultrasound probe of this invention became possible [ realizing the large miniaturization of (pitch) \* (the number of channels) ].

[0098] (Example 15) As other application components using the ferroelectric thin film construct of this invention, the piezo-electric mold frequency band filter and the acceleration sensor were produced as follows.

[0099] The piezo-electric mold frequency band filter of the comb mold using the PSNT thin film construct of  $y = 0.425$  of a publication (example 7) as a piezo-electric mold frequency band filter was produced. When the filter using  $\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$  as an example of a comparison was produced and actuation of the filter by the thin film construct of this invention was compared with actuation of the filter by the example of a comparison, the piezo-electricity mold frequency band filter [ broadband to use the thin film construct of this invention ] was able to be obtained.

[0100] Moreover, the acceleration sensor was produced as an acceleration sensor using the cantilever type piezo-electricity radiator produced in (the example 11). Even if this acceleration sensor compared with the acceleration sensor which used PZT with the conventional thin film smaller than the acceleration sensor which used the conventional

ceramic, it was a high sensitivity acceleration sensor.

[0101] As mentioned above, if various kinds of application components are produced using the ferroelectric thin film construct of this invention, since the high piezo-electricity property which does not have this thin film construct in the former is shown, it cannot be overemphasized that the application (application to the piezo-electric head for ink jets and the adjustable device of the mobile communications field etc.) to various fields not only using the piezo-electric device shown in the above-mentioned example but a piezo-electric thin film is possible.

[0102] In addition, the value of  $y$  is not limited to the value used in this example, and it cannot be overemphasized that the effectiveness according [ and ] to this invention is not a limitation given in this example, either.

[0103]

[Effect of the Invention] According to this invention, the advantageous effectiveness of becoming possible to offer the ferroelectric thin film construct which has a high dielectric constant and a high piezoelectric constant easily is acquired as mentioned above. Moreover, since the mechanical output signal of that amount of displacement increasing can be made to increase by applying this ferroelectric thin film construct to various kinds of components and devices using a piezo-electric thin film, it has the engine performance which is not in the former, and the advantageous effectiveness that small components and device become realizable is acquired.

---

[Translation done.]

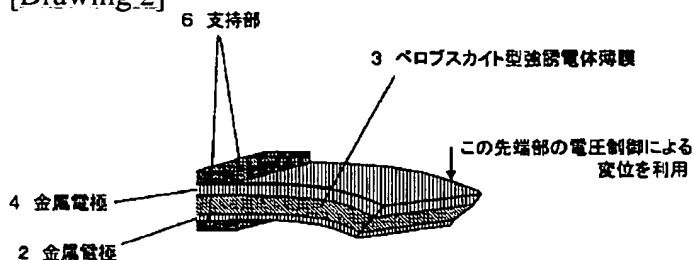
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

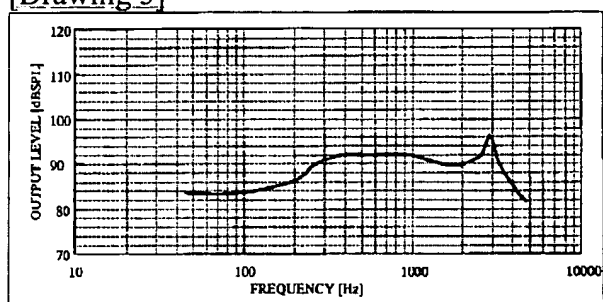
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

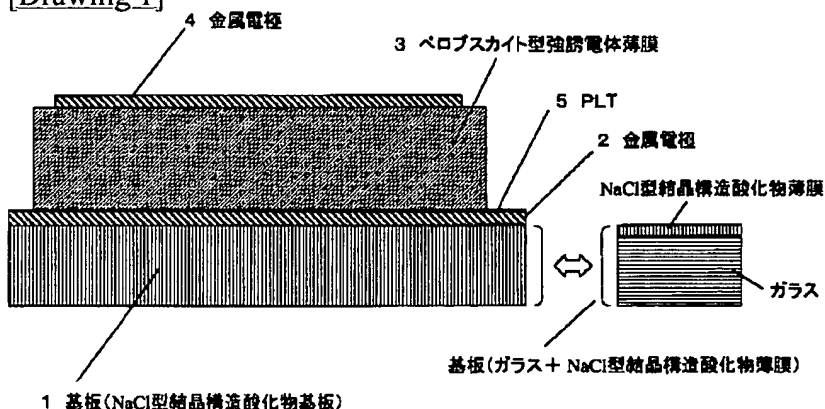
[Drawing 2]



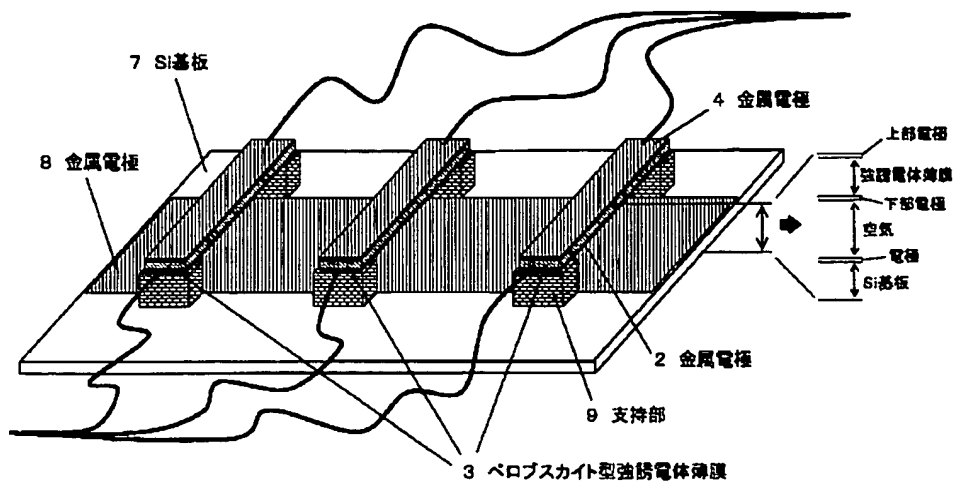
[Drawing 5]



[Drawing 1]

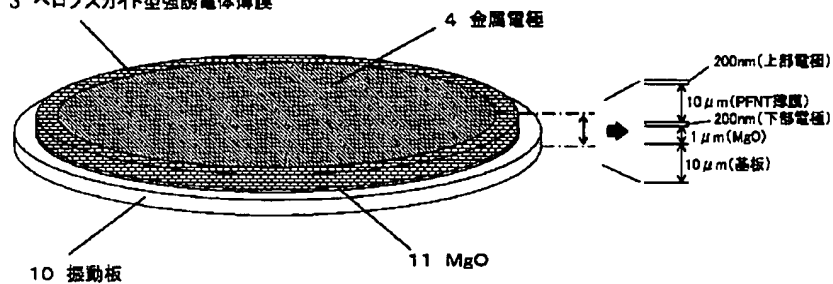


[Drawing 3]

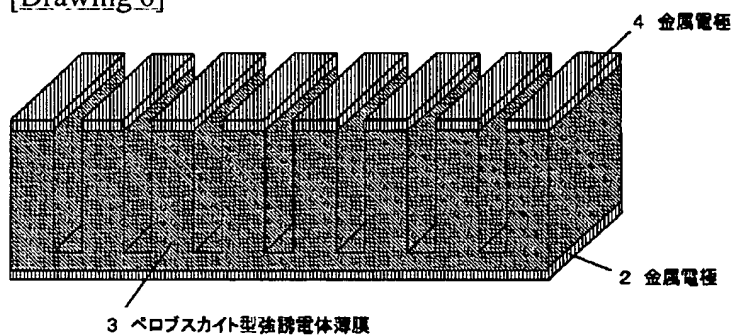


[Drawing 4]

3 ペロブスカイト型強誘電体薄膜



[Drawing 6]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-204088

(P2003-204088A)

(43) 公開日 平成15年7月18日 (2003. 7. 18)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 L 41/09		C 2 3 C 14/08	E 4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/08		14/34	N 5 D 0 0 4
14/34		H 0 4 R 1/00	3 1 0 G 5 D 0 1 7
H 0 1 L 27/105		17/00	5 D 0 1 9
41/18			3 3 0 D 5 F 0 8 3
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-280996(P2002-280996)

(22) 出願日 平成14年9月26日 (2002. 9. 26)

(31) 優先権主張番号 特願2001-296831(P2001-296831)

(32) 優先日 平成13年9月27日 (2001. 9. 27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-296833(P2001-296833)

(32) 優先日 平成13年9月27日 (2001. 9. 27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 表 篤志

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 桑田 純

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

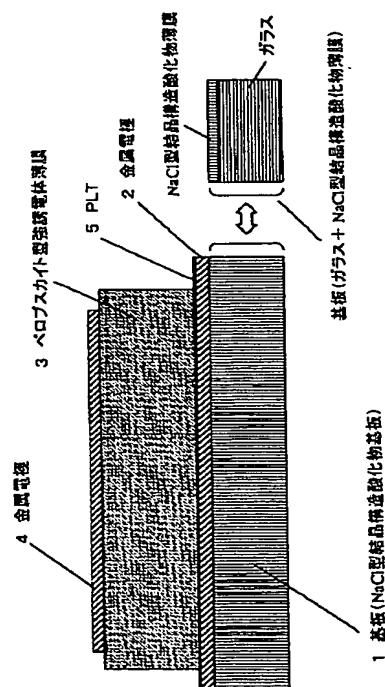
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強誘電体薄膜構成体とそれを用いた応用素子、及び、強誘電体薄膜構成体の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 (001) 配向の薄膜でPbTiO<sub>3</sub>、PZTよりも容易に形成可能であり、Pbの欠損がない薄膜で且つ高い圧電特性を示す強誘電体薄膜を用いた構成体を得ることを目的とする。

【解決手段】 下部電極である金属電極2と、金属電極2上に形成され、且つ、(001) 配向であり、化学式がPb (Al<sub>x</sub>A2<sub>(1-x)</sub>)<sub>1-y</sub>TiyO<sub>3</sub>で表せ、Alが元素Mg, Ni, Znから少なくともひとつ以上選択され、A2がNb, Taから少なくともひとつ以上選択され、さらにx=1/3の組成であるペロブスカイト型酸化物の強誘電体薄膜3と、強誘電体薄膜3上に上部電極である金属電極4と、を有するように構成することで、高誘電率、高圧電特性を有する強誘電体膜構成体が得られる。





## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属を用いて形成した第一電極と、前記第一電極上に形成され、且つ、(001)配向であり、化学式が $Pb(A1_xA2_{(1-x)})_{1-y}Ti_yO_3$ で表せ、A1が元素Mg, Ni, Znから少なくともひとつ以上選択され、A2がNb, Taから少なくともひとつ以上選択され、さらに $x=1/3$ の組成であるペロブスカイト型酸化物の強誘電体薄膜と、前記強誘電体薄膜上に金属により形成した第二電極と、を有する強誘電体膜構成体。

【請求項 2】 金属を用いて形成した第一電極と、前記第一電極上に形成され、且つ、(001)配向であり、化学式が $Pb(A1_xA2_{(1-x)})_{1-y}Ti_yO_3$ で表せ、A1が元素Sc, Feのうち少なくともひとつ以上選択され、A2がNb, Taから少なくともひとつ以上選択され、さらに $x=1/2$ の組成であるペロブスカイト型酸化物の強誘電体薄膜と、前記強誘電体薄膜上に金属により形成した第二電極と、を有する強誘電体薄膜構成体。

【請求項 3】 基板と、前記基板上に形成された第三電極と、前記第三電極の少なくとも一部と空気を介して平行に形成された請求項 1 または 2 記載の強誘電体薄膜構成体と、を有する平行平板コンデンサ。

【請求項 4】 基板と、前記基板上に形成された(100)面配向のNaCl型結晶構造の酸化物薄膜と、前記酸化物薄膜上に形成された請求項 1 または 2 記載の強誘電体薄膜構成体と、を有する圧電発音体。

【請求項 5】 請求項 1 または 2 記載の強誘電体薄膜構成体を有する圧電発振子。

【請求項 6】 請求項 1 または 2 記載の強誘電体薄膜構成体を有する電気機械変換素子。

【請求項 7】 請求項 1 または 2 記載の強誘電体薄膜構成体を有する超音波探触子。

【請求項 8】 請求項 1 または 2 記載の強誘電体薄膜構成体を有する加速度センサ。

【請求項 9】 基板上に(100)面配向のNaCl型結晶構造の酸化物薄膜を形成する第一薄膜形成工程と、さらにその上に(001)配向であり、化学式が $Pb(A1_xA2_{(1-x)})_{1-y}Ti_yO_3$ で表せ、A1が元素Mg, Ni, Znから少なくともひとつ以上選択され、A2がNb, Taから少なくともひとつ以上選択され、さらに $x=1/3$ の組成であるペロブスカイト型酸化物の強誘電体薄膜を形成する第二薄膜形成工程と、を有する強誘電体膜構成体の製造方法。

【請求項 10】 基板上に(100)面配向のNaCl型結晶構造の酸化物薄膜を形成する第一薄膜形成工程と、さらにその上に(001)配向であり、化学式が $Pb(A1_xA2_{(1-x)})_{1-y}Ti_yO_3$ で表せ、A1が元素Sc, Feのうち少なくともひとつ以上選択され、A2がNb, Taから少なくともひとつ以上選択され、さらに $x=1/2$ の組成であるペロブスカイト型酸化物の強誘電体薄膜を形成する第二薄膜形成工程と、を有する強誘電体薄膜構成体の製造方法。

【請求項 11】 NaCl型結晶構造の酸化物薄膜がNiO、C

oOあるいはMgOのいずれかであることを特徴とする請求項 9 または 10 記載の強誘電体薄膜構成体の製造方法。

【請求項 12】 第二薄膜形成工程は、スパッタリングにより強誘電体薄膜を形成することを特徴とする請求項 9 から 11 のいずれか記載の強誘電体薄膜構成体の製造方法。

【請求項 13】 第一薄膜形成工程と第二薄膜形成工程との間に、NaCl型結晶構造酸化物薄膜の上に下部電極を形成する第一電極形成工程と、第二薄膜形成工程の後に、強誘電体薄膜の上に上部電極を形成する第二電極形成工程と、を有することを特徴とする請求項 9 から 12 のいずれか記載の強誘電体薄膜構成体の製造方法。

【請求項 14】 第一電極形成工程と第二薄膜形成工程との間に、下部電極の上に $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ 薄膜を形成するPLT薄膜形成工程と、を有することを特徴とする請求項 13 記載の強誘電体薄膜構成体の製造方法。

【請求項 15】 第二電極形成工程の後に、基板及びNaCl型結晶構造酸化物薄膜を除去する除去工程を有することを特徴とする請求項 13 記載の強誘電体薄膜構成体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、携帯電話、コンピュータ、電子機器、家電製品等の発音源あるいは圧電振動子や圧電アクチュエータなどに用いられる圧電薄膜構成体およびその製造方法およびその応用素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】強誘電体材料は、焦電型赤外線検出素子、圧電素子、電気光学効果を利用したメモリー素子などの様々な電子部品に応用が可能である。代表的な強誘電体化合物として、 $PbTiO_3$ 、 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  (PZT) が特に有名である。

【0003】ところで、強誘電体の自発分極Pの変化を出力として取り出す応用、例えば焦電型赤外線素子や圧電素子のなどでは、強誘電体材料の自発分極Psが一方方向に揃っているときに最も大きな出力を得ることが可能であることは自明である。

【0004】近年、電子部品の小型化に伴って上記の強誘電体材料応用部品の小型化が要求されてきており、これら材料が薄膜の形態で使用されつつあり、薄膜化の研究開発もさかに行われている。これら強誘電体を薄膜の形態で電子部品に応用する場合には、自発分極Psが一方方向に揃うように強誘電体薄膜構成全体が工夫されている。具体的には強誘電体薄膜の結晶軸が一方方向(例えば基板面に垂直方向)に揃うように結晶配列させ、かつPsの方向が揃うように、基板材料に工夫をして薄膜構成全体として使用している。

【0005】これらに使用されている基板材料として、

従来 NaCl 結晶構造を有する材料の単結晶を (100) 面を切り出した基板や、同じく NaCl 結晶構造を有する材料で (100) 面配向した酸化物薄膜を基板上に形成するなどの方法が用いられている。これらの基板材料上にスパッタ法 (例えば、特許文献 1, 2, 3 参照。) や CVD 法 (例えば、特許文献 4 参照。) により強誘電体材料を (001) で形成し、構成体としている。

【0006】しかしながら、上記の強誘電体材料の  $\text{PbTiO}_3$  は圧電特性が不十分であり、一方、PZT は、材料そのものの圧電特性は高いものの、良質な薄膜を形成することが困難である。この原因は、PZT の強誘電体薄膜をスパッタ法で形成する際に、ターゲット中に Pb が 500℃ 以上で蒸発するためであり、形成した薄膜では Pb 欠損してしまうためである。このため、Pb 欠損を補うようターゲットの段階で  $\text{PbO}$  を過剰にしておく方法が示されているが、この欠損量は薄膜の作製条件にも左右されるため所望の組成の PZT 薄膜を得ることは従来から非常に困難であった (例えば、特許文献 1~3, 5 参照。)

【0007】他方、近年ペロブスカイト系圧電単結晶について盛んに研究開発が行われている。圧電単結晶の代表例としては、水晶や  $\text{LiNbO}_3$  が挙げられるが、PZT を代表とするペロブスカイト系の単結晶は育成が困難であり、報告例が極めて少なかった。しかし、ここ数年、東芝 (株) 山下洋八氏を中心とするグループが数々のペロブスカイト圧電単結晶の育成に成功し、高圧電特性と育成方法について報告し始めている (例えば、非特許文献 1 参照。)

【0008】

【特許文献 1】特開昭 58-186105 号公報

【特許文献 2】特開昭 59-121119 号公報

【特許文献 3】特開昭 59-143384 号公報

【特許文献 4】特開平 6-333772 号公報

【特許文献 5】特開平 8-139292 号公報

【非特許文献 1】「超音波 TECHNO」、日本工業出版 (株)、1999 年 9 月号、p. 2-15

【0009】

【発明が解決しようとする課題】以上のように従来は、強誘電体材料の  $\text{PbTiO}_3$  は圧電特性が不十分であり、また PZT は材料そのものの圧電特性は高いものの良質な薄膜を形成することが困難であった。

【0010】この課題を解決するために本発明は、従来、良質な薄膜作製が困難であった  $\text{PbTiO}_3$ 、PZT に代わって、結晶化が比較的容易に進みやすいと考えられる単結晶育成が報告されている材料を薄膜構成体材料として用いることで、(001) 配向の薄膜で  $\text{PbTiO}_3$ 、PZT よりも容易に形成可能であり、Pb の欠損がない薄膜で且つ高い圧電特性を示す強誘電体薄膜を用いた構成体とそれを用いた応用素子を得ることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明は、化学式が  $\text{Pb}(\text{A}_1\text{x}\text{A}_2(1-\text{x}))_{1-\text{y}}\text{Ti}_\text{y}\text{O}_3$  で表せ、 $\text{A}_1$  が元素 Mg, Ni, Zn から少なくともひとつ以上選択され、 $\text{A}_2$  が Nb, Ta から少なくともひとつ以上選択され、さらに  $\text{x} = 1/3$  の組成であるペロブスカイト型酸化物の強誘電体薄膜を配置させたことを特徴とし、これら薄膜構成体を例えばスパッタ法を使用して形成することで、高誘電率、高圧電定数を有する強誘電体膜構成体を提供することが可能となる。

【0012】あるいは本発明は、化学式が  $\text{Pb}(\text{A}_1\text{x}\text{A}_2(1-\text{x}))_{1-\text{y}}\text{Ti}_\text{y}\text{O}_3$  で表せ、 $\text{A}_1$  が元素 Sc, Fe のうち少なくともひとつ以上選択され、 $\text{A}_2$  が Nb, Ta から少なくともひとつ以上選択され、さらに  $\text{x} = 1/2$  の組成であるペロブスカイト型酸化物の強誘電体薄膜を配置させたことを特徴とし、これら薄膜構成体を同様にスパッタ法により形成することで、高誘電率、高圧電定数を有する強誘電体膜構成体を提供することが可能となる。

【0013】そして、これらの強誘電体薄膜構成体を用いて各種の部品・デバイスを作製することで、その変位量が増加する等の機械的出力信号を増加させることができることから、従来にない性能を有し、且つ、小型の部品・デバイスが実現可能となる

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の請求項 1 に記載の発明は、金属を用いて形成した第一電極と、前記第一電極上に形成され、且つ、(001) 配向であり、化学式が  $\text{Pb}(\text{A}_1\text{x}\text{A}_2(1-\text{x}))_{1-\text{y}}\text{Ti}_\text{y}\text{O}_3$  で表せ、 $\text{A}_1$  が元素 Mg, Ni, Zn から少なくともひとつ以上選択され、 $\text{A}_2$  が Nb, Ta から少なくともひとつ以上選択され、さらに  $\text{x} = 1/3$  の組成であるペロブスカイト型酸化物の強誘電体薄膜と、前記強誘電体薄膜上に金属により形成した第二電極と、を有する強誘電体膜構成体である。

【0015】本発明の請求項 2 に記載の発明は、金属を用いて形成した第一電極と、前記第一電極上に形成され、且つ、(001) 配向であり、化学式が  $\text{Pb}(\text{A}_1\text{x}\text{A}_2(1-\text{x}))_{1-\text{y}}\text{Ti}_\text{y}\text{O}_3$  で表せ、 $\text{A}_1$  が元素 Sc, Fe のうち少なくともひとつ以上選択され、 $\text{A}_2$  が Nb, Ta から少なくともひとつ以上選択され、さらに  $\text{x} = 1/2$  の組成であるペロブスカイト型酸化物の強誘電体薄膜と、前記強誘電体薄膜上に金属により形成した第二電極と、を有する強誘電体薄膜構成体である。

【0016】請求項 3 に記載の発明は、基板と、前記基板上に形成された第三電極と、前記第三電極の少なくとも一部と空気を介して平行に形成された請求項 1 または 2 に記載の強誘電体薄膜構成体と、を有する平行平板コンデンサである。

【0017】請求項 4 に記載の発明は、基板と、前記基板上に形成された (100) 面配向の NaCl 型結晶構造の酸化物薄膜と、前記酸化物薄膜上に形成された請求項 1 ま

たは2記載の強誘電体薄膜構成体と、を有する圧電発音体である。

【0018】請求項5記載の発明は、請求項1または2記載の強誘電体薄膜構成体を有する圧電発振子である。

【0019】請求項6記載の発明は、請求項1または2記載の強誘電体薄膜構成体を有する電気機械変換素子である。

【0020】請求項7記載の発明は、請求項1または2記載の強誘電体薄膜構成体を有する超音波探触子である。

【0021】請求項8記載の発明は、請求項1または2記載の強誘電体薄膜構成体を有する加速度センサである。

【0022】本発明の請求項9に記載の発明は、基板上に(100)面配向のNaCl型結晶構造の酸化物薄膜を形成する第一薄膜形成工程と、さらにその上に(001)配向であり、化学式が $Pb(A1xA2(1-x))_{1-y}Ti_yO_3$ で表せ、A1が元素Mg, Ni, Znから少なくともひとつ以上選択され、A2がNb, Taから少なくともひとつ以上選択され、さらに $x=1/3$ の組成であるペロブスカイト型酸化物の強誘電体薄膜を形成する第二薄膜形成工程と、を有する強誘電体薄膜構成体の製造方法である。

【0023】本発明の請求項10に記載の発明は、基板上に(100)面配向のNaCl型結晶構造の酸化物薄膜を形成する第一薄膜形成工程と、さらにその上に(001)配向であり、化学式が $Pb(A1xA2(1-x))_{1-y}Ti_yO_3$ で表せ、A1が元素Sc, Feのうち少なくともひとつ以上選択され、A2がNb, Taから少なくともひとつ以上選択され、さらに $x=1/2$ の組成であるペロブスカイト型酸化物の強誘電体薄膜を形成する第二薄膜形成工程と、を有する強誘電体薄膜構成体の製造方法である。

【0024】請求項11記載の発明は、NaCl型結晶構造の酸化物薄膜がNiO, CoOあるいはMgOのいずれかであることを特徴とする請求項9または10記載の強誘電体薄膜構成体の製造方法である。

【0025】請求項12記載の発明は、第二薄膜形成工程は、スパッタリングにより強誘電体薄膜を形成することを特徴とする請求項9から11のいずれか記載の強誘電体薄膜構成体の製造方法である。

【0026】請求項13記載の発明は、第一薄膜形成工程と第二薄膜形成工程との間に、NaCl型結晶構造酸化物薄膜の上に下部電極を形成する第一電極形成工程と、第二薄膜形成工程の後に、強誘電体薄膜の上に上部電極を形成する第二電極形成工程と、を有することを特徴とする請求項9から12のいずれか記載の強誘電体薄膜構成体の製造方法である。

【0027】請求項14記載の発明は、第一電極形成工程と第二薄膜形成工程との間に、下部電極の上に $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ 薄膜を形成するPLT薄膜形成工程と、を有することを特徴とする請求項13記載の強誘

電体薄膜構成体の製造方法である。

【0028】請求項15記載の発明は、第二電極形成工程の後に、基板及びNaCl型結晶構造酸化物薄膜を除去する除去工程を有することを特徴とする請求項13記載の強誘電体薄膜構成体の製造方法である。

【0029】以下、本発明の実施例について図面を参照しながら説明する。

【0030】

【実施例】(実施例1)図1は、本実施例の圧電素子を形成する強誘電体薄膜構成体の構成を示す斜視図である。基板1としてNaCl型結晶構造をもち(100)面配向したMgOを用い、基板1上に下部電極である金属電極2としてPt電極膜を形成し、その上に(001)配向のペロブスカイト型強誘電体薄膜3をスパッタ法により配置させる。さらにその上に上部電極である金属電極4としてPt電極膜を形成した構成とした。

【0031】また、本実施例では、ペロブスカイト型強誘電体薄膜3がより(001)配向しやすくように、下部Pt電極2上に $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ ,  $x=0.10$ 薄膜(以下PLT)5をスパッタ法により形成した構成とした。

【0032】膜厚は、それぞれ、MgO基板1が0.5mm、Pt下部電極2が0.2 $\mu$ m、PLT5が20nm、ペロブスカイト型強誘電体薄膜3が4 $\mu$ m、Pt上部電極4が0.2 $\mu$ mとした。

【0033】得られた強誘電体薄膜の誘電率 $\epsilon_r$ と圧電定数 $d_{31}$ は、短冊状に素子を切り出したのち、MgO基板1をリン酸で除去し、測定を行った。

【0034】なお、図1右側記載のように、基板1は、ガラス上にNaCl型結晶構造酸化物薄膜を形成したものでも良い。

【0035】本実施例では、ペロブスカイト型強誘電体である $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-y}Ti_yO_3$ (以下PMNT)を用いた。上記強誘電体は、焼結セラミックでは相境界を $y=0.35$ 付近に有することがすでに報告されている。PbO, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>を $y=0.33, 0.36, 0.40$ になるように秤量し、ボールミルにより48h湿式混合の後、一昼夜乾燥し800℃4hの仮焼成を行い、粉碎して粉体を作製し、加圧により錠剤成型し組成の異なる3種類のターゲットを作製した。

【0036】ペロブスカイト型強誘電体薄膜のスパッタは基板温度600℃、ガス圧0.15Pa、Ar/O<sub>2</sub>=40/1の条件で成膜した。

【0037】これらの膜のX線回折パターンを測定したところ、ペロブスカイト型構造を有し、所望の(100)配向していることがわかった。

【0038】また $y=0.33$ の膜のEPM(Probe Micro-Analysis)による組成分析を実施したところ、得られた膜はターゲットの組成とほぼ等しく得られており、PbOの不足がない強誘電体薄膜が容易に得られ

ることがわかった。

【0039】続いて、これら3種類の膜の $\epsilon_r$ と $d_{31}$ を評価した。評価結果は、後で(表1)にまとめて記載する。

【0040】(比較例)(実施例1)と同様にして、ペロブスカイト型強誘電体薄膜として $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ をスパッタ法により成膜した。このとき、ターゲットは $PbO, ZrO_2, TiO_2$ の粉末を $x=1.0, 0.55, 0.45$ になるように秤量しボールミルにより十分混合し、乾燥し、800℃4hの仮焼成し粉碎した後、薄膜のPbの不足を防止するために、PbOを20mol%過剰に混合したうえで、加圧成型によりターゲットを作製した。成膜後(100)配向、薄膜組成を確認した後、 $\epsilon_r$ 、 $d_{31}$ を測定した。評価結果は、後で(表1)にまとめて記載する。

【0041】(実施例2)本実施例では、ガラス基板上にNiOをスパッタ法により配置した基板素子基板として用いた。強誘電体としてPMNTを用い、(実施例1)の $y=0.33$ のターゲットを用いて、成膜を行った。その他の成膜条件は(実施例1)と同様である。またNiOをMgOと同様にリン酸で除去することで、圧電素子をガラス基板からはがした。

【0042】この強誘電体薄膜の $\epsilon_r$ と $d_{31}$ を評価した。評価結果は、後で(表1)にまとめて記載する。

【0043】(実施例3)本実施例では、(実施例1)と同様にして、MgOを基板として用い、ペロブスカイト型強誘電体である $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{1-y}Ti_yO_3$ (以下PNNT)を成膜した。上記強誘電体は、 $y=0.38$ 付近に相境界を有することがわかっている。 $PbO, NiO, Nb_2O_5, TiO_2$ を $y=0.38$ になるように秤量し、ボールミルにより48h湿式混合の後、一昼夜乾燥し800℃4hの仮焼成により粉体を作製し、加圧により錠剤成型しターゲットとして使用した。

【0044】成膜した強誘電体薄膜の $\epsilon_r$ と $d_{31}$ を評価した。評価結果は、後で(表1)にまとめて記載する。

【0045】(実施例4)本実施例では、(実施例1)と同様にして、MgOを基板として用い、ペロブスカイト型強誘電体である $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{1-y}Ti_yO_3$ (以下PZNT)を成膜した。 $PbO, ZnO, Nb_2O_5, TiO_2$ を $y=0.10$ になるように秤量し、ボールミルにより48h湿式混合の後、一昼夜乾燥し800℃4hの仮焼成により粉体を作製し、加圧により錠剤成型しターゲットとして使用した。

【0046】成膜した強誘電体薄膜の $\epsilon_r$ と $d_{31}$ を評価した。評価結果は、後で(表1)にまとめて記載する。

【0047】(実施例5)本実施例では、(実施例1)と同様にして、MgOを基板として用い、ペロブスカイト型強誘電体である $Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{1-y}Ti_yO_3$ (以下PMNT)を成膜した。 $PbO, MgO, Ta_2O_5, TiO_2$ を $y=0.45$ になるように秤量し、ボールミルにより48h湿式混合の後、一昼夜乾燥し800℃4hの仮焼成により粉体を作製し、加圧により錠剤成型しターゲットとして使用した。

【0048】成膜した強誘電体薄膜の $\epsilon_r$ と $d_{31}$ を評価した。評価結果は、後で(表1)にまとめて記載する。

【0049】(実施例6)本実施例では、(実施例1)と同様にして、MgOを基板として用い、ペロブスカイト型強誘電体である $Pb(Ni_{1/3}Ta_{2/3})_{1-y}Ti_yO_3$ (以下PNNT)を成膜した。 $PbO, NiO, Ta_2O_5, TiO_2$ を $y=0.50$ になるように秤量し、ボールミルにより48h湿式混合の後、一昼夜乾燥し800℃4hの仮焼成により粉体を作製し、加圧により錠剤成型しターゲットとして使用した。

【0050】成膜した強誘電体薄膜の $\epsilon_r$ と $d_{31}$ を評価した。

【0051】(実施例1)～(実施例6)、(比較例)の圧電特性評価結果を以下の(表1)に示す。

【0052】

【表1】

試料 No	ターゲット組成	薄膜組成	$d_{31}$ (pC/N)	$\epsilon_r$
実1	PMNT Y=0.33	PMNT Y=0.33	120	1200
	PMNT Y=0.36	PMNT Y=0.36	150	1500
	PMNT Y=0.40	PMNT Y=0.40	135	1400
比1	$0.8\text{PbTiO}_3 + 0.2\text{PbO}$	$\text{PbTiO}_3$	40	250
	$0.8\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3 + 0.2\text{PbO}$	$\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$	90	500
	$0.8\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3 + 0.2\text{PbO}$	$\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$	70	400
実2	PMNT Y=0.33	PMNT Y=0.33	125	1200
実3	PMNT Y=0.38	PMNT Y=0.38	130	1350
実4	PZNT Y=0.10	PZNT Y=0.35	150	1200
実5	PMTT Y=0.45	PMTT Y=0.35	130	1300
実6	PNTT Y=0.50	PNTT Y=0.35	110	1100

【0053】(表1)からわかるように、従来強誘電体薄膜として使用されていた $\text{PbTiO}_3$ 、PZTと比較して、十分高い圧電特性が得られることがわかる。また、ターゲットの組成として $\text{PbO}$ を過剰に加えていないにもかかわらず、 $\text{Pb}$ の欠損がなく、PZTのような $\text{Zr}$ の組成ずれもないため、容易に高誘電率、高圧電定数を有する強誘電体膜構成体を提供することが可能となる。

【0054】(実施例7)図1を用いて、本実施例による圧電素子を形成する強誘電体薄膜構成体について説明する。本実施例では、基板1として $\text{NaCl}$ 型結晶構造をもち(100)面配向した $\text{MgO}$ を用い、基板1上に下部電極である金属電極2としてPt電極膜を形成し、その上に(001)配向のペロブスカイト型強誘電体薄膜3をスパッタ法により配置させる。さらにその上に上部電極である金属電極4としてPt電極膜を形成した構成とした。

【0055】また、本実施例では、ペロブスカイト型強誘電体薄膜3がより(001)配向しやすいように、下部Pt電極2上に $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ,  $x=0.10$ 薄膜(以下PLT)5をスパッタ法により形成した構造とした。

【0056】膜厚は、それぞれ、 $\text{MgO}$ 基板1が0.5mm、Pt下部電極2が0.2 $\mu\text{m}$ 、PLT5が20nm、ペロブスカイト型強誘電体薄膜3が4 $\mu\text{m}$ 、Pt上部電極4が0.2 $\mu\text{m}$ とした。

【0057】得られた強誘電体薄膜の誘電率 $\epsilon_r$ と圧電定数 $d_{31}$ は、短冊状に素子を切り出したのち、 $\text{MgO}$ 基板1をリン酸で除去し、測定を行った。

【0058】なお、図1右側記載のように、基板1は、ガラス上に $\text{NaCl}$ 型結晶構造酸化物薄膜を形成したのもでも良い。

【0059】本実施例では、ペロブスカイト型強誘電体である $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (以下PSNT)を用

いた。上記強誘電体は、焼結セラミックでは相境界を $y=0.43$ 付近に有することがすでにわかっている。 $\text{PbO}$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ を $y=0.40, 0.425, 0.45$ になるように秤量し、ボールミルにより48h湿式混合の後、一昼夜乾燥し900℃4hの仮焼成を行い、粉砕して粉体を作製し、加圧により錠剤成型し3種類のターゲットを作製した。

【0060】ペロブスカイト型強誘電体薄膜のスパッタは基板温度600℃、ガス圧0.15Pa、 $\text{Ar}/\text{O}_2=40/1$ の条件で成膜した。

【0061】これらの膜のX線回折パターンを測定したところ、ペロブスカイト型構造を有し、所望の(100)配向していることがわかった。

【0062】また $y=0.40$ の膜のEPMAによる組成分析を実施したところ、得られた膜はターゲットの組成とほぼ等しく得られており、 $\text{PbO}$ の不足がない強誘電体薄膜が容易に得られることがわかった。

【0063】続いて、これら3種類の膜の $\epsilon_r$ と $d_{31}$ を評価した。評価結果は、後で(表2)にまとめて記載する。

【0064】(実施例8)本実施例では、(実施例7)と同様にして、 $\text{MgO}$ を基板として用い、ペロブスカイト型強誘電体である $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (以下PSTT)を成膜した。 $\text{PbO}$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ を $y=0.35$ になるように秤量し、ボールミルにより48h湿式混合の後、一昼夜乾燥し900℃4hの仮焼成により粉体を作製し、加圧により錠剤成型しターゲットとして使用した。

【0065】成膜した強誘電体薄膜の $\epsilon_r$ と $d_{31}$ を評価した。評価結果は、後で(表2)にまとめて記載する。

【0066】(実施例9)本実施例では、(実施例7)と同様にして、 $\text{MgO}$ を基板として用い、ペロブスカイト型強誘電体である $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (以下P

FNNT)を成膜した。PbO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>を $y=0.20$ になるように秤量し、ボールミルにより48h湿式混合の後、一昼夜乾燥し900℃4hの仮焼成により粉体を作製し、加圧により錠剤成型ターゲットとして使用した。

【0067】成膜した強誘電体薄膜の $\epsilon_r$ と $d_{31}$ を評価した。評価結果は、後で(表2)にまとめて記載する。

【0068】(実施例10)本実施例では、(実施例7)と同様にして、MgOを基板として用い、ペロブスカイト型強誘電体であるPb(Fe<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub>(以下PFNT)を成膜した。PbO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>を $y=$

0.40になるように秤量し、ボールミルにより48h湿式混合の後、一昼夜乾燥し900℃4hの仮焼成により粉体を作製し、加圧により錠剤成型ターゲットとして使用した。

【0069】成膜した強誘電体薄膜の $\epsilon_r$ と $d_{31}$ を評価した。

【0070】(実施例7)～(実施例10)、(比較例)の圧電特性評価結果を以下の(表2)に示す。

【0071】

【表2】

試料 No	ターゲット組成	薄膜組成	$d_{31}$ (pC/N)	$\epsilon_r$
実7	PSNT $y=0.40$	PSNT $y=0.40$	100	900
	PSNT $y=0.425$	PSNT $y=0.425$	130	1080
	PSNT $y=0.45$	PSNT $y=0.45$	120	1200
比1	0.8PbTiO <sub>3</sub> + 0.2PbO	PbTiO <sub>3</sub>	40	250
	0.8PbZr <sub>0.45</sub> Ti <sub>0.55</sub> O <sub>3</sub> +0.2PbO	PbZr <sub>0.45</sub> Ti <sub>0.55</sub> O <sub>3</sub>	90	500
	0.8PbZr <sub>0.55</sub> Ti <sub>0.45</sub> O <sub>3</sub> +0.2PbO	PbZr <sub>0.55</sub> Ti <sub>0.45</sub> O <sub>3</sub>	70	400
実8	PSTT $y=0.35$	PSTT $y=0.35$	100	800
実9	PFNT $y=0.20$	PFNT $y=0.20$	110	900
実10	PFTT $y=0.40$	PFTT $y=0.40$	110	1050

【0072】(表2)からわかるように、従来強誘電体薄膜として使用されていたPbTiO<sub>3</sub>、PZTと比較して、十分高い圧電特性が得られることがわかる。また、ターゲットの組成としてPbOを過剰に加えていないにもかかわらず、Pbの欠損がなく、PZTのようなZrの組成ずれもないため、容易に高誘電率、高圧電定数を有する強誘電体膜構成体を提供することが可能となる。

【0073】(実施例11)続いて図2に示すような片持ち梁構造型の圧電型発振子を以下のように作製した。

【0074】まずSi基板上に(001)単結晶基板MgO(厚さ50μm)を接着し、その上に下部電極である金属電極2としてPt薄膜(厚さ200nm)をスパッタリング法により形成した。その電極上に(実施例1)で作製したペロブスカイト型強誘電体薄膜3である $y=0.33$ のPMNT薄膜をスパッタリング法により厚さ10μm形成した。

【0075】さらに、上部電極である金属電極4としてPt薄膜(厚さ200nm)を形成した。

【0076】その後、MgO膜をエッチングにより取り除き、支持部6を取り付け、所望の片持ち梁構造型圧電発振子を作製した。

【0077】作製した片持ち梁構造型圧電発振子を用い、先端部の変位-電圧の特性を評価した結果、(表

1)に示す高圧電特性が反映された、従来にない高い出力を得ることができた。

【0078】また、ペロブスカイト型強誘電体薄膜3として、(実施例7)で作製した $y=0.425$ のPSNT薄膜を用いても、同様に高い出力を得ることができた。

【0079】(実施例12)(実施例11)と同様にして、電気機械変換素子を作製した。

【0080】電気機械変換素子の特性を把握するために、図3に示すような微小な平行平板コンデンサを作製した。始めにSi基板7上に金属電極8を形成し、単結晶基板のMgOと支持部9を形成して、その上に、電気機械変換素子として順に、下部電極となる金属電極2、ペロブスカイト型強誘電体薄膜3、上部電極となる金属電極4を形成する。そして、単結晶基板のMgOをエッチングにより取り除くことで、Si基板7上の金属電極8と強誘電体薄膜3の下部電極2との間に空気を誘電体とする平行平板コンデンサがSi基板7上に作製できる。

【0081】従来においても強誘電体薄膜を用いたコンデンサを作製した例はあるが、例えば(特許文献4)に記載のコンデンサのように、強誘電体薄膜自体を誘電体とした薄膜コンデンサであり、本実施例において作製した平行平板コンデンサとは明白に異なるものである。すなわち、(特許文献4)記載の薄膜コンデンサは誘電体

を強誘電体薄膜とするコンデンサであるのに対して、本実施例の平行平板コンデンサは誘電体が空気である。

【0082】これにより、本実施例の平行平板コンデンサは、容量的には（特許文献4）記載の薄膜コンデンサよりも小さくなるが、誘電体を本実施例のような空気にするすることで、誘電体材料に起因するコンデンサの誘電損失をほぼゼロにすることが可能となる。

【0083】本実施例による平行平板コンデンサにおいて、Si基板7上の金属電極8と強誘電体薄膜3の下部電極2との間に形成されたコンデンサの容量の変化量を測定した。このとき、強誘電体薄膜3の上下の電極間に電

圧を印加することで、強誘電体薄膜3が上下に振動し、平行平板コンデンサの容量が変化する構成となっている。

【0084】作製した平行平板コンデンサには、（実施例2）～（実施例4）の材料を使用した。また、比較のため、（比較例）にて作製した $0.8\text{PbTiO}_3 + 0.2\text{PbO}$ の強誘電体薄膜を形成し、1kHzでの容量の変化を測定した。また、印加電圧は強誘電体 $10\mu\text{m}$ に対して0～10Vで測定した。測定結果を以下の（表3）に示す。

【0085】

【表3】

試料 No	ターゲット組成	薄膜組成	容量 @1kHz (fF)	
			Min	Max
比1	$0.8\text{PbTiO}_3 + 0.2\text{PbO}$	$\text{PbTiO}_3$	5	5
実2	PMNT $\gamma=0.33$	PMNT $\gamma=0.33$	8	15
実3	PNNT $\gamma=0.38$	PNNT $\gamma=0.38$	6	13
実4	PZNT $\gamma=0.10$	PZNT $\gamma=0.35$	5	10

【0086】（表3）に示すように、本発明のコンデンサの容量は最大値と最小値を比較して2倍程度変化しており、（比較例）と比べてみても、作製した電気機械変換素子は高い変換効率を示していることがわかる。

【0087】このように本実施例による電気機械変換素子は、素子の変位が従来のPZTやPTより大きいことが明白であり、小型で大きな変位が要求されるマイクロマシンデバイスへの応用が可能となる。

【0088】また、本実施例に示した構成の平行平板コンデンサは、誘電体を空気としているのでコンデンサとしての誘電損失が小さいという特徴を有している。容量そのものは小さいためDRAMや強誘電体メモリー用途への応用は難しいが、誘電損失が小さいという特徴を生かした小型可変コンデンサやこれら電気機械変換素子を含む可変信号回路への応用が可能である。

【0089】（実施例13）（実施例9）記載の $y=0.20$ のPFNT薄膜構成体薄膜構成体を用いて、圧電発音体を作製した。作製した圧電発音体の斜視図を図4に示す。

【0090】振動板10として用いる基板として42アロイ（Ni42%-Fe合金、厚さ $10\mu\text{m}$ 、 $\phi 12\text{mm}$ ）を用い、この基板上にプラズマCVDにより厚さ $1\mu\text{m}$ 、 $\phi 11\text{mm}$ の $\text{MgO}$ 11を形成した。その上に、金属電極2である下部電極としてPt薄膜（厚さ $200\text{nm}$ 、 $\phi 10\text{mm}$ ）をスパッタリング法により形成した。この電極上にペロブスカイト型強誘電体薄膜3であるPFNT薄膜を、スパッタリング法により、厚さ $10\mu\text{m}$ 、 $\phi 11\text{mm}$ で形成した。さらに金属電極4である上部電極としてPt薄膜（厚さ $200\text{nm}$ 、 $\phi 10\text{mm}$ ）を形成した。

【0091】このようにして図4に示す圧電発音体を作製し、再生音域と音圧を評価した。この圧電発音体の評

価結果として得られた周波数特性を図5に示す。

【0092】図5に示すように本実施例による圧電発音体は、約300Hzという低周波数領域においても十分な出力が得られていることがわかる。従来の圧電発音体はセラミック基板を使用していたが、シート塗布や素子の取り扱いが困難であるために、セラミック素子として $\phi 10\text{mm}$ 、厚さ $30\mu\text{m}$ 程度が限界であった。これに対して本発明の圧電発音体は、薄膜層が $10\mu\text{m}$ と従来に比べてかなりの薄さでありながら、発音体の低域の共振周波数を下げる効果を有することがわかる。これにより、本発明の圧電発音体は300Hzからの低域の再生が可能とすることができた。

【0093】また、一般に、薄膜構成体の圧電定数（100～150）は、焼成したセラミック（250）と比較して小さく、圧電発音体のようなデバイスに使用すると音圧が低下してしまう。加えて、従来の圧電発音体はスクリーン印刷による銀ペーストの焼付け電極（厚みとして2～3 $\mu\text{m}$ ）を使用しており、この厚い電極によって圧電発音体の振動を阻害してしまうという課題があった。しかし、本発明により、スパッタ法などで電極が薄い圧電発音体を簡単に得ることが可能となり、このように圧電素子の振動を阻害しない電極を形成することができることから、従来と遜色ない音圧を得ることができた。

【0094】（実施例14）（実施例1）記載の $y=0.33$ の薄膜構成体を用いて、図6に示すような超音波探触子を作製した。作製した超音波探触子の圧電材料部アレイ構造の斜視図を図4に示す。2は金属電極、3はペロブスカイト型強誘電体薄膜、4は金属電極である。

【0095】従来の超音波探触子は、セラミック素子を切削、加工して作製しており、コスト的な課題と微細加工に限界があるという課題があった。また、超音波探触子は1つの素子で32チャンネルや64チャンネルとい

20

30

40

50

った多数のチャンネルをもつために小型化が困難な状況であった。

【0096】本実施例による超音波探触子は、従来のセラミックを加工したものと比較して、圧電定数が小さいため感度は若干劣るものの、P TやP Z Tの圧電薄膜構成体を使用したものと比較すると、はるかに良好な感度を示した。

【0097】また、従来の超音波探触子の製造方法である切削加工による限界が各素子ピッチ80  $\mu$ m程度であったのに対して、本実施例による超音波探触子のアレイ構造は、薄膜プロセスを用いるため素子を10~20  $\mu$ mのピッチで作製することが可能であった。これにより本発明の超音波探触子は、(ピッチ) \* (チャンネル数)の大幅な小型化を実現することが可能となった。

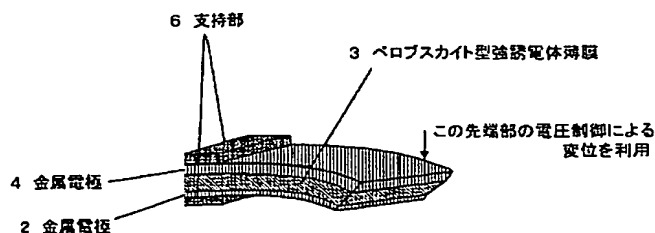
【0098】(実施例15) 本発明の強誘電体薄膜構成体を用いたその他の応用素子として、以下のように圧電型周波数帯域フィルタと加速度センサを作製した。

【0099】圧電型周波数帯域フィルタとして、(実施例7)記載の $y = 0.425$ のP S N T薄膜構成体を用いた、くし型の圧電型周波数帯域フィルタを作製した。比較例として $\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$ を用いたフィルタを作製し、本発明の薄膜構成体によるフィルタの動作と比較例によるフィルタの動作とを比較すると、本発明の薄膜構成体を用いた方が、広帯域な圧電型周波数帯域フィルタを得ることができた。

【0100】また、加速度センサとして、(実施例11)で作製した片持ち梁型圧電発振子を用いて加速度センサを作製した。この加速度センサは、従来のセラミックを使用した加速度センサよりも小型であり、また、従来の薄膜でP Z Tを使用した加速度センサと比較しても高感度な加速度センサであった。

【0101】以上のように、本発明の強誘電体薄膜構成体を用いて各種の応用素子を作製すれば、この薄膜構成体が従来にない高圧電特性を示すことから、上記実施例に示した圧電デバイスだけでなく、圧電薄膜を利用する様々な分野(インクジェット用の圧電ヘッド、移動体通信分野の可変デバイスへの応用など)への応用が可能であることはいうまでもない。

【図2】



【0102】なお、 $y$ の値は本実施例において用いた値に限定されるものではなく、また本発明による効果が本実施例に記載の限りでないことも言うまでもない。

### 【0103】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、容易に高誘電率、高圧電定数を有する強誘電体薄膜構成体を提供することが可能となるという有利な効果が得られる。また、この強誘電体薄膜構成体を、圧電薄膜を利用する各種の部品・デバイスに应用することで、その変位量が増加する等の機械的出力信号を増加させることができることから、従来にない性能を有し、且つ、小型の部品・デバイスが実現可能となるという有利な効果が得られる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例による強誘電体薄膜の構成を示す断面図

【図2】本発明の一実施例による片持ち梁型圧電発振子の構成を示す斜視図

【図3】本発明の一実施例による平行平板コンデンサの構成を示す斜視図

【図4】本発明の一実施例による圧電発音体の構成を示す斜視図

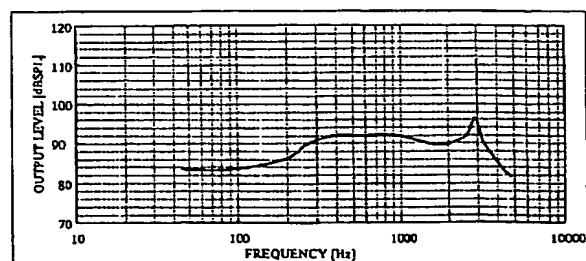
【図5】本発明の一実施例による圧電発音体の周波数特性図

【図6】本発明の一実施例による超音波探触子の圧電材料部アレイ構造を示す斜視図

### 【符号の説明】

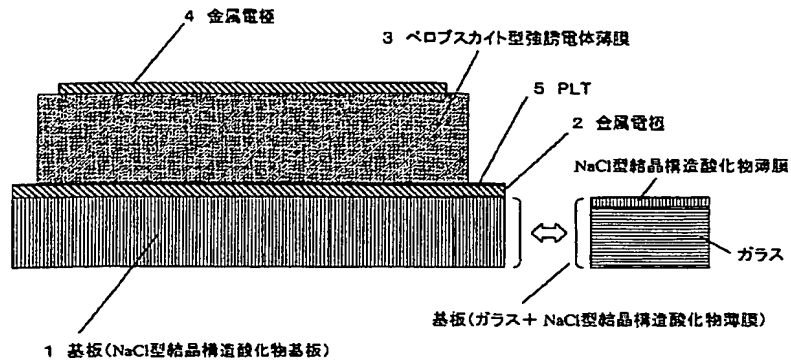
- 1 基板 (NaCl型結晶構造酸化物基板または、ガラス+NaCl型結晶構造酸化物薄膜)
- 2 金属電極
- 3 ペロブスカイト型強誘電体薄膜
- 4 金属電極
- 5 P L T
- 6 支持部
- 7 S i 基板
- 8 金属電極
- 9 支持部
- 10 振動板
- 11 M g O

【図5】

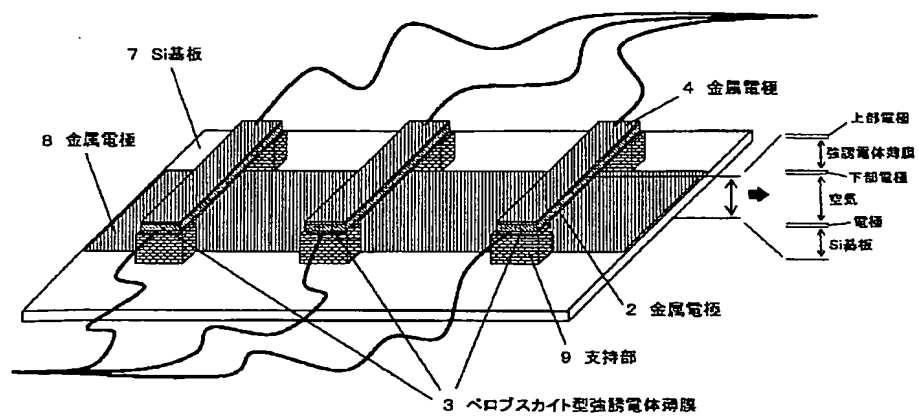




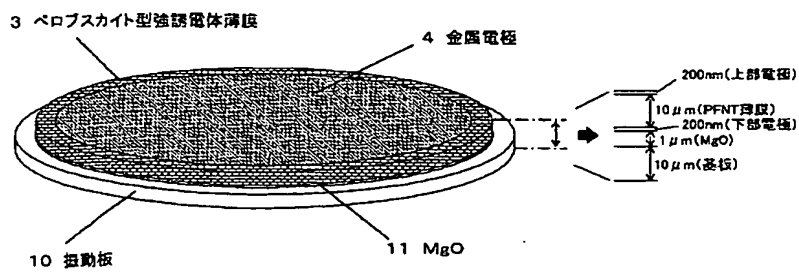
【図 1】



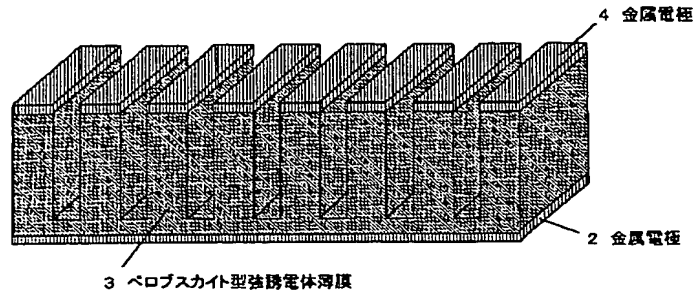
【図 3】



【図 4】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
H O 1 L 41/22		H O 4 R 17/00	3 3 2 B
41/24		31/00	Z
H O 4 R 1/00	3 1 0		3 3 0
17/00		H O 1 L 41/08	C
	3 3 0	27/10	4 4 4 C
	3 3 2	41/08	M
31/00		41/18	1 0 1 Z
	3 3 0	41/22	A
			Z

(72)発明者 野村 幸治  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 小牧 一樹  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 井上 孝  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

F ターム (参考) 4K029 AA04 BA02 BA09 BA12 BA17  
BA18 BB02 BB07 BC05 CA05  
DC05  
5D004 BB02 CC01 DD01 FF01 GG00  
5D017 AA11  
5D019 BB03 BB12 BB18 BB25 FF01  
HH01 HH02 HH03  
5F083 FR01 JA15 JA38